

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 147/12

⑱ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Bezeichnung

⑪

Offenlegungsschrift 25 38 723

⑫

Aktenzeichen:

P 25 38 723.9

⑬

Anmeldetag:

30. 8. 75

⑭

Offenlegungstag:

17. 3. 77

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von 1-Aminobenzol-4- und
-5-sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäuren und der entsprechenden
Oxäthylsulfon- und Vinylsulfonverbindungen

⑦①

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

Fuchs, Hermann, Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim;
Kapaun, Gustav, Dipl.-Chem. Dr., 6232 Neuenhain

DT 25 38 723 A 1

REST AVAILABLE COPY

HOECHST AKTIENGESellschaft

Aktenzeichen:

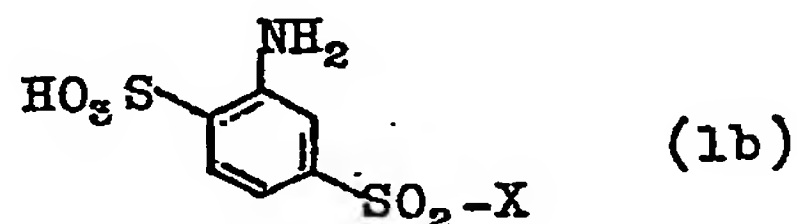
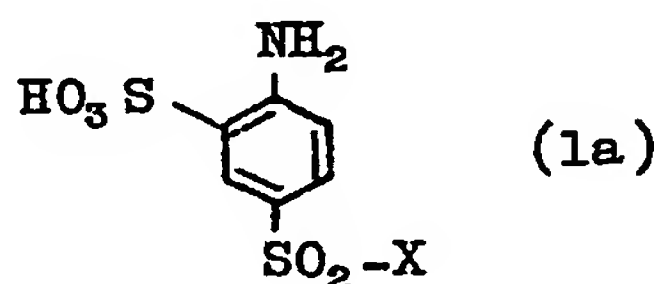
HOE 75/F 224

Datum: 29.8.1975

Dr. ST/Rt

Verfahren zur Herstellung von 1-Aminobenzol-4- und -5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure und der entsprechenden Oxäthylsulfon- und Vinylsulfonverbindungen

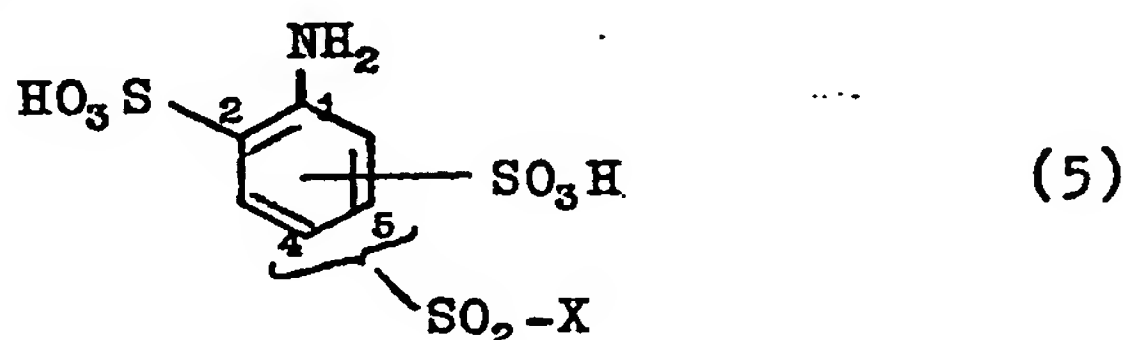
Die vorliegende Erfindung beschreibt die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (1a) und/oder (1b)



worin X eine Gruppierung

- | | | |
|---|------|------|
| -CH ₂ -CH ₂ -OSO ₃ H | (2), | |
| -CH ₂ -CH ₂ -OH | (3) | oder |
| -CH=CH ₂ | (4) | |

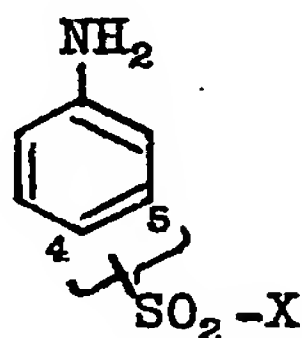
bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß entsprechende Verbindungen der allgemeinen Formel (5)



709811/1011

ORIGINAL INSPECTED

worin X die vorstehend genannte Bedeutung besitzt, in wäßrigen Mineralsäuren mit Säurekonzentrationen von 1 - 99 Gew.%, vorzugsweise 30 - 96 Gew.%, bei Temperaturen von 80 - 140°C, vorzugsweise 100 - 130°C, behandelt werden. Als Mineralsäuren kommen Salzsäure, Phosphorsäure und vorzugsweise Schwefelsäure in Frage. Zur reversiblen Abspaltung einer Sulfonsäuregruppe wird die Verbindung der allgemeinen Formel (5) in Wasser gelöst, die Lösung mit Mineralsäure, beispielsweise Salzsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure, versetzt und unter Normaldruck oder unter Druck auf 80 bis 140°C erhitzt, wobei auch gleichzeitig eine Erhöhung der Säurekonzentrationen durch Abdestillieren von Wasser erfolgen kann. Zweckmäßigerweise verfährt man jedoch so, daß man die Sulfierungsansätze, in denen ein Ausgangsprodukt der Formel (6)



(6)

worin X die Reste der vorstehend genannten Formeln (2) und (4) bedeutet, in Mischungen aus Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure, wobei das molare Verhältnis zwischen dem Ausgangsprodukt der Formel (6) und Schwefeltrioxyd bzw. Chlorsulfonsäure 1:2,2 bis 1:3 betragen kann, bei Temperaturen zwischen 90 und 150°C, vorzugsweise 100 und 130°C, in entweder reine Verbindungen der allgemeinen Formel (5) oder Mischungen von Verbindungen der Formel (5) und mengenmäßig untergeordneten Anteilen zwischen 1 und 10 % von Verbindungen der allgemeinen Formeln (1) umgewandelt werden, mit Wasser oder mit Wasser verdünnten Mineralsäuren bis zu Wassergehalten zwischen 30 und 99 %, vorzugsweise 80 - 95 %, versetzt und bis zur quantitativen Spaltung zu reinen Verbindungen der allgemeinen Formeln (1) auf 80 - 140°C, vorzugsweise 100 - 130°C, erhitzt.

Die Verbindungen der Formeln (1) werden aus den mineralsauren Lösungen nach Neutralisation mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden bzw. -karbonaten durch Aussalzen mit Alkalihalogeniden oder durch Sprühtrocknung

709811/1011

isoliert. Bei Verwendung größerer Säureüberschüsse, wie beispielsweise Schwefelsäure, die wie vorstehend beschrieben aus dem Sulfierungsprozeß der Vorstufe eingebracht wird, neutralisiert man zweckmäßigerweise zu ca. 85% mit Calciumoxyd oder -karbonat und zum Schluß mit ca. 15 % Soda, trennt oberhalb 65°C vom ausgefallenen Calciumsulfathalbhydrat ab und gewinnt die gewünschte Verbindung der Formel (1) durch Sprühtrocknung oder Aussalzen mit Natrium- oder Kaliumchlorid. Bei der Verwendung von Mineralsäuren mit einem Wassergehalt größer als 30 Gew.% werden vorwiegend Verbindungen der allgemeinen Formeln (1), worin X die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (3) bedeutet, erhalten, die nach Isolierung und Trocknung durch Veresterung mit 95 - 100 %iger Schwefelsäure bei 0 bis 40°C, vorzugsweise 20 bis 30°C, in die Verbindungen der Formeln (1), worin X den Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ (2) bedeutet, überführt werden können. Verbindungen der Formeln (1), in welcher X den Rest $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (4) bedeutet, können auch aus Verbindungen der Formeln (1), worin X der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ (2) entspricht, durch Behandlung mit wäßrigen Alkalien bei 20 - 100°C, vorzugsweise bei 40 - 70°C erhalten werden.

Das Verfahren der Umwandlung von Verbindungen der allgemeinen Formel (5) in Verbindungen der allgemeinen Formel (1) ist neu und nicht vorhersehbar. Die Reaktion verläuft quantitativ und ergibt hochreine Endprodukte, sodaß die an sich bekannten Verbindungen der Formel (1) in höherer Reinheit und nach techn. durchführbaren Verfahren in gegenüber dem Stand der Technik höheren Ausbeuten erhalten werden.

So wird beispielsweise die 1-Aminobenzol-4-β-sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure nach einem in der DOS 2 154 943 beschriebenen Verfahren in Ausbeuten von 70 - 80 % d. Th. durch Sulfierung von 1-Aminobenzol-4-β-sulfatäthylsulfon mit fast stöchiometrischen SO_3 -Mengen erhalten, wobei die restlichen 20 - 30 % zu einem erheblichen Anteil unsulfiertes Ausgangsprodukt darstellen. Nach dem neuen erfindungsgemäßen Verfahren erhält man nach Ubersulfierung mit einem SO_3 -Uberschuß und anschließender Rückspaltung die gewünschte Verbindung in einer Ausbeute von 95 - 98 % d. Th. in reiner Form.

709811/1011

Die bei der Desulfonierung der 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2,4-disulfonsäure, die nach dem Sulfierungsverfahren der DOS 2 352 059 zugänglich ist, entstehende 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure wurde nach Alkalibehandlung zur Umwandlung in die entsprechende Vinylsulfenverbindung als strukturidentisch gefunden mit der Verbindung, die man ausgehend vom 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid durch Reduktion zur Sulfinsäure und Umsetzung mit Äthylenoxyd zu 1-Chlor-2-nitrobenzol-4- β -hydroxyäthylsulfon, Chlorsubstitution mit Alkalisulfit zu 1-Nitrobenzol-5- β -oxyäthylsulfon-2-sulfonsäure, Reduktion zur entsprechenden Aminoverbindung, Veresterung mit 100 %iger Schwefelsäure zu 1-Amino-5- β -sulfatäthylsulfon-2-sulfonsäure und Ueberführung in die Vinylform durch Alkalibehandlung, erhält. Dieses Verfahren läßt sich technisch nur mit umfangreichen Schutzmaßnahmen durchführen, da 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid und 1-Chlor-2-nitrobenzol-4- β -hydroxyäthylsulfon hautschädigende und Allergien hervorrufende Wirkungen zeigen. Dagegen ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eine einfache und gefahrlose Herstellung der gewünschten Verbindung möglich.

Die genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) sind wichtige Ausgangsprodukte für Farbstoffe, wie sie in den deutschen Offenlegungsschriften 2 154 942, 2 161 760 und 2 222 032 beschrieben sind.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

343 Teile 1-Amino-5-vinylsulfon-2,4-disulfonsäure werden in 2000 Teilen Wasser gelöst. Nach Zutropfen von 250 Teilen 100 %iger Schwefelsäure, wobei die Temperatur des Gemisches durch Außenkühlung bei 20°C gehalten wird, erhitzt man 4 Stunden auf 110-120°C und destilliert 1000 Teile Wasser ab. Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur saugt man die ausgefallene 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2-sulfonsäure ab. Die Ausbeute beträgt 95 % der Theorie.

Beispiel 2

343 Teile 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2,4-disulfonsäure werden in 3000 Teilen Salzsäure 31 %ig verrührt. Nach 2-stündigem Kochen unter Rückfluß erhält man nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2-sulfonsäure in 99 % d. Th.

Beispiel 3

343 Teile 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2,4-disulfonsäure werden in 800-Teilen Wasser verrührt, mit 250 Teilen Orthophosphorsäure versetzt und 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es entsteht in quantitativer Ausbeute die 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2-sulfonsäure, die ohne reinigende Zwischenisolierung direkt weiter verarbeitet werden kann, beispielsweise durch Diazotierung und Farbstoffkupplung.

Beispiel 4

50 Teile 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2,4-disulfonsäure werden in 150 Teilen 60 %iger Schwefelsäure 4 Stunden auf 100°C erhitzt. Danach ist die β -Sulfatoäthylsulfongruppe zur β -Oxyäthylsulfongruppe verseift und die Sulfonsäuregruppe in 4-Stellung abgespalten. Die Ausbeute an 1-Aminobenzol-5- β -oxyäthylsulfon-2-sulfonsäure ist quantitativ.

Beispiel 5

281 Teile 1-Aminobenzol-3- β -sulfatoäthylsulfon werden unter Kühlen und Rühren und unter Anschluß von Luftfeuchtigkeit in 843 Teile 100 %ige Schwefelsäure anteilsweise bei 15 - 20°C eingetragen. Nach 1 Stunde werden 350 Teile Oleum mit einem SO₃-Gehalt von 65 Gew.% langsam zuge tropft, wobei die Temperatur durch Außenkühlung bei 15 - 20°C gehalten wird. Anschließend erhitzt man bis zur beendeten Sulfierung zu 1-Amino-

benzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2,4-disulfonsäure während 12 Stunden auf 130°C, versetzt danach bei der gleichen Temperatur langsam mit 265 Teilen 50 %iger wäßriger Schwefelsäure und erhitzt weitere 12 Stunden auf 130°C. Anschließend wird nach dem Erkalten auf 25°C in Eis eingerührt. 780 Teile Calciumoxyd werden eingetragen, anschließend mit kalz. Soda auf einen pH-Wert von 6,0 eingestellt und danach auf 70°C aufgeheizt. Nach Abfiltrieren vom Calciumsulfathalbhydrat wird die 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure als Natriumsalz durch Eindampfen zur Trockne mit einer Ausbeute von 85 % d. Th. isoliert.

Beispiel 6

5 Teile 1-Aminobenzol-5- β -hydroxyäthylsulfon-2,4-disulfonsäure werden in 15 Teilen 15 %iger Schwefelsäure 8 Stunden auf 80°C erhitzt. Man erhält die 1-Aminobenzol-5- β -hydroxyäthylsulfon-2-sulfonsäure nach Neutralisation der Lösung mit Natronlauge und Eindampfen zur Trockne in quantitativer Ausbeute.

Beispiel 7

281 Teile 1-Aminobenzol-4- β -sulfatoäthylsulfon werden in 554 Teile 100 %ige Schwefelsäure eingetragen, wobei die Temperatur bis auf 35°C ansteigt. Anschließend werden 350 Teile Oleum 65 %ig zugetropft und 5 Stunden auf 100°C unter Rühren und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit erhitzt, bis kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar ist. Danach versetzt man mit 88 Teilen 50 %iger Schwefelsäure und heizt weitere 5 Stunden bei 100°C zur Rückspaltung übersulficierten Vorproduktes. Nach dem Kalt-rühren auf 25°C wird auf Eis gerührt, mit 950 Teilen Calciumkarbonat abgestumpft, mit Soda auf pH = 6 eingestellt und nach Erhitzen auf 70°C vom ausgefallenen Calciumsulfathalbhydrat abgetrennt. Die 1-Aminobenzol-4- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure wird als Natriumsalz in einer Ausbeute von 96 % d. Th. durch Eindampfen isoliert. Die gewünschte Substanz kann aber auch direkt in der Lösung beispielsweise durch Diazotierung und Kupplung weiterverarbeitet werden.

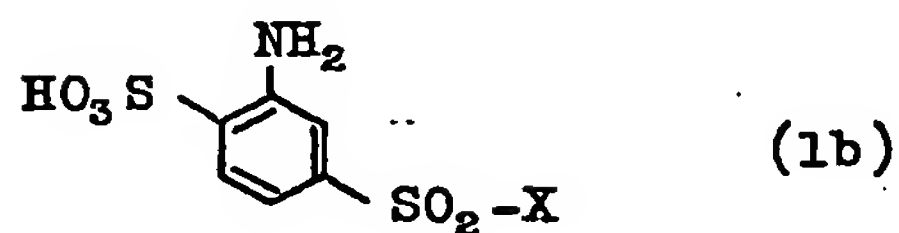
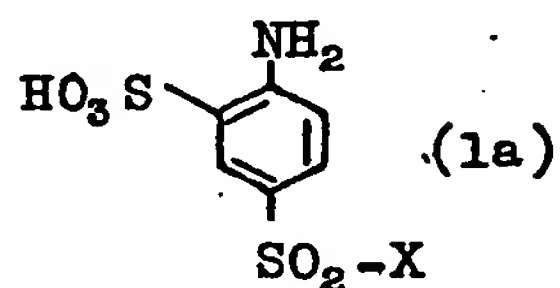
709811/1011

Beispiel 8

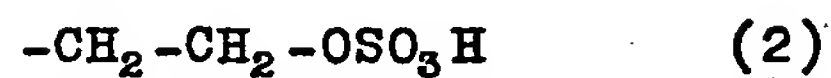
281 Teile 1-Aminobenzol-4- β -sulfatoäthylsulfon werden in 554 Teilen 100 %iger Schwefelsäure eingetragen und verrührt. Nach Zugabe von 332 Teilen Chlorsulfonsäure erhitzt man unter Feuchtigkeitsausschluß während 3 Stunden auf 140°C bis zum vollständigen Verschwinden des Ausgangsproduktes. Anschließend wird kaltgerührt bis auf 25°C, in Eis eingerührt und nacheinander mit 950 Teilen Calciumkarbonat und 160 Teilen Soda neutralisiert. Nach dem Erhitzen auf 70°C wird vom Calciumsulfathabhydrat abfiltriert und die Lösung zur Trockne eingedampft. Das Gemisch, bestehend aus ca. 10 % 1-Aminobenzol-4- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure-Natriumsalz und ca. 90 % 1-Aminobenzol-4- β -sulfatoäthylsulfon-disulfonsäuredi-Natriumsalz wird in 2000 Teilen Wasser gelöst, mit 250 Teilen 100 %iger Schwefelsäure versetzt und bis zur vollständigen Rückspaltung des übersulfierten Mischungsanteils zur Monosulfonsäure auf 80°C während 10 Stunden erhitzt. Nach der Neutralisation der überschüssigen Säure mit kalz. Soda erhält man durch Eindampfen zur Trockne in ca. 98 %iger Reinheit die 1-Aminobenzol-4-oxyäthylsulfon-2-sulfonsäure, die durch Veresterung bei Raumtemperatur in 100 %iger Schwefelsäure in die entsprechende 1-Aminobenzol-4-sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure überführt werden kann.

Patentansprüche

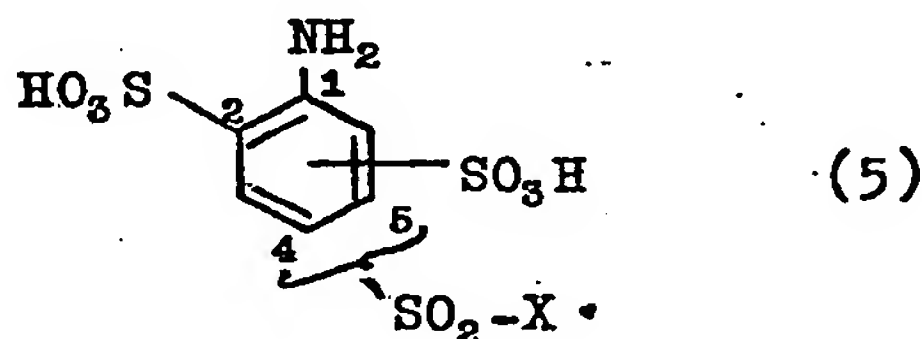
1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (1a) und/oder (1b)



worin X eine Gruppierung

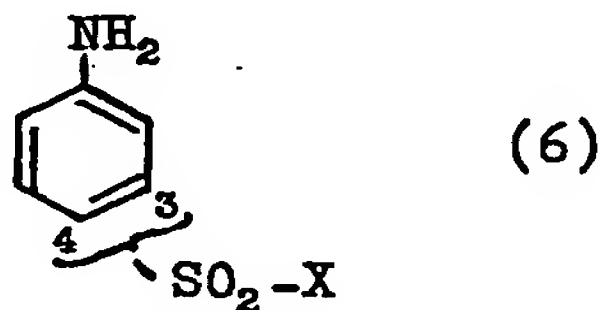


bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel (5)



worin X die vorstehend genannten Bedeutungen besitzt, in wäßrigen Mineralsäuren mit Säurekonzentrationen 1-99%, bei Temperaturen von 80 - 140°C behandelt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als wäßrige Mineralsäure 90-96 %ige Schwefelsäure verwendet wird.
3. Abänderungen des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (6)



worin X die in Anspruch 1 definierten Gruppierungen bedeutet, bei Temperaturen zwischen 90 und 150°C sulfoniert, anschließend die Reaktionslösung mit Wasser oder mit Wasser verdünnter Schwefel-

709811/1011

säure versetzt und bei einer Temperatur von 80 - 140°C erhitzt.

4. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 3 erhaltenen Verbindungen der Formeln (1) zur Synthese von Azofarbstoffen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.